

1/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012363101

WPI Acc No: 1999-169208/ 199915

XRAM Acc No: C99-049648

Radiation curable polypolyurethane composition - enables rapid curing
and is useful for coating metallic substrates, giving improved hardness,
flexibility and weathering resistance

Patent Assignee: BASF AG (BADI)

Inventor: BECK E; MENZEL K; SCHWALM R; VOELLINGER F

Number of Countries: 026 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 902040	A1	19990317	EP 98117140	A	19980910	199915
DE 19739970	A1	19990318	DE 1039970	A	19970911	199917
JP 11140146	A	19990525	JP 98253624	A	19980908	199931

Priority Applications (No Type Date): DE 1039970 A 19970911

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT

LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

JP 11140146 A 10 C08F-290/06

DE 19739970 A1 C08L-075/16

Abstract (Basic): EP 902040 A

NOVELTY - A radiation curable polypolyurethane composition contains an
aliphatic urethane group comprising a pre-polymer having two
ethylenically unsaturated double bonds per molecule and a
monofunctional ester of an alpha, beta-unsaturated carboxylic acid
having a saturated 5-6c ring or heterocyclic ring.
DETAILED DESCRIPTION - A radiation curable composition (I)
contains: (A) an aliphatic, urethane group containing pre-polymer
having on average, two ethylenically unsaturated double bonds per
molecule;
(B) a monofunctional ester of an alpha, beta-unsaturated
carboxylic acid with a monofunctional alcohol, that has a saturated 5-6
membered carbon ring or heterocyclic ring comprising 1-2 oxygen atoms;
(C) a di- or poly-functional ester of an alpha, beta-unsaturated
carboxylic acid with an aliphatic di- or polyol.
An INDEPENDENT CLAIM is included for a coating process of
substrates by applying (I) to a substrate, optionally removing a
solvent and irradiating with UV or an electron beam.
USE - The composition (I) is useful for the coating of substrates,
preferably metallic or coated metallic substrates (claimed).
ADVANTAGE - Coatings prepared from (I) have a improved hardness,
higher flexibility, improved weathering resistance, lower processing
viscosity. (I) cures rapidly.

Dwg. 0/0

Title Terms: RADIATE; CURE; COMPOSITION; ENABLE; RAPID; CURE; USEFUL;
COATING; METALLIC; SUBSTRATE; IMPROVE; HARD; FLEXIBLE; WEATHER;
RESISTANCE

Derwent Class: A12; A25; A82; G02; P42

International Patent Class (Main): C08F-290/06; C08G-018/67; C08L-075/16
International Patent Class (Additional): B05D-007/16; C08F-220/10;
C08F-220/26; C08F-283/00; C08J-003/24; C09D-004/00; C09D-005/00;
C09D-151/08; C09D-155/00; C09D-175/14; C09D-175/16
File Segment: CFI; EngPI

1. The first part of the report
describes the general situation
of the country.

2. The second part of the report
describes the economic situation
of the country.

3. The third part of the report
describes the social situation
of the country.

4. The fourth part of the report
describes the political situation
of the country.

5. The fifth part of the report
describes the cultural situation
of the country.

6. The sixth part of the report
describes the military situation
of the country.

7. The seventh part of the report
describes the foreign relations
of the country.

8. The eighth part of the report
describes the internal security
of the country.

9. The ninth part of the report
describes the education system
of the country.

10. The tenth part of the report
describes the health system
of the country.

11. The eleventh part of the report
describes the environment
of the country.

12. The twelfth part of the report
describes the science and technology
of the country.

13. The thirteenth part of the report
describes the sports and recreation
of the country.

14. The fourteenth part of the report
describes the tourism industry
of the country.

15. The fifteenth part of the report
describes the media and communication
of the country.

16. The sixteenth part of the report
describes the labor market
of the country.

17. The seventeenth part of the report
describes the housing market
of the country.

18. The eighteenth part of the report
describes the transportation system
of the country.

19. The nineteenth part of the report
describes the energy sector
of the country.

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft strahlungs-
härtable Zubereitungen, enthaltend
i) wenigstens ein aliphatisches, Urethangruppen
enthaltendes Repolymer mit im Mittel wenigstens 2
ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen,
ii) wenigstens einen monofunktionellen Ester mit
einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure
mit einem monofunktionellen Alkanol, das gesät-
tigte, carbocyclische oder heterocyclische Struktur-
elemente aufweist und
iii) gegebenenfalls einen di- oder polyfunktionellen
Ester einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbon-
säure mit einem aliphatischen Di- oder Polyol.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der
strahlungshärtbaren Zubereitungen zum Beschichten
von Substraten, ein Verfahren zum Beschichten von
Substraten sowie die beschichteten Substrate.

(54) Strahlungshärtbare Zubereitungen auf der Basis aliphatischer, Urethangruppen
enthaltender Repolymere mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen

<p>(84) Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE Benannte Erstreckungsstaaten: AL LT LV MK RO SI (30) Priorität: 11.09.1997 DE 19739970 (71) Anmelder: BASF AKTIENGESellschaft 67056 Ludwigshafen (DE) (72) Erfinder: • Schwalb, Reinhold, Dr. 67157 Wachenheim (DE)</p>	<p>(74) Vertreter: Kinzebach, Werner, Dr. et al Patent Attorneys, Reitstötter, Kinzebach & Partner, Sternwartstrasse 4 81679 München (DE)</p> <p>• Völlinger, Frank 67480 Edenkoben (DE) • Beck, Erich, Dr. 68526 Ladenburg (DE) • Menzel, Klaus 67069 Ludwigshafen (DE)</p>
--	--

(43) Veröffentlichungstag: 17.03.1999 Patentblatt 1999/11
(21) Anmeldenummer: 98117140.8
(22) Anmeldetag: 10.09.1998
(51) Int. Cl.⁵: C08G 18/67, C08F 283/00, C09D 175/16

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

EP 0 902 040 A1

(11)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(19)

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft strahlungshärtbare Zubereitungen, die wenigstens ein aliphatisches, Urethangruppen enthaltendes Repolymer mit wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen und wenigstens einen monofunktionellen Ester einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit einem monofunktionellen Alkanol enthalten, das wenigstens einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen Carbocycclus oder einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocycclus mit einem oder zwei Sauerstoffatomen im Ring als Strukturelement aufweist.
- [0002] Strahlungshärtbare Zusammensetzungen haben in der Technik eine breite Anwendung, insbesondere als hochwertige Beschichtungsmaterialien für Oberflächen erlangt. Unter strahlungshärtbaren Zusammensetzungen versteht man Zubereitungen, die ethylenisch ungesättigte Polymere oder Repolymere enthalten, und die, gegebenenfalls nach einem physikalischen Trocknungsschritt, durch Einwirkung energiereicher Strahlung, beispielsweise durch Bestrahlung mit UV-Licht oder durch Bestrahlung mit energiereichen Elektronen (Elektronenstrahlung) ausgehärtet werden.
- [0003] Besonders hochwertige Beschichtungen erhält man, wenn man als strahlungshärtbare Zusammensetzung Zubereitungen einsetzt, die ein ethylenisch ungesättigtes, Urethangruppen enthaltendes Polymer oder Repolymer enthalten. Ethylenisch ungesättigte, Urethangruppen enthaltende Polymere und Repolymere sind beispielsweise aus P. K. T. Oldring (Hrsg.), Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulations for Coatings, Inks and Paints, Vol. II, SITA Technology, London 1991, S. 73-123 bekannt. Aufgrund der hohen Viskosität ethylenisch ungesättigter, Urethangruppen enthaltender Polymere und Repolymere werden derartigen Zusammensetzungen oftmals niedermolekulare, ethylenisch ungesättigte Verbindungen zur Viskositätsminderung zugesetzt. Letztere polymerisieren ebenso wie die ethylenisch ungesättigten Polymere und Repolymere als Reaktionssysteme beim Härten aus und werden so in die Beschichtung eingebaut. Man bezeichnet sie daher als Reaktivverdünner. Die Eigenschaften der erhaltenen Beschichtungen werden somit sowohl durch das eingesetzte ethylenisch ungesättigte Polymer bzw. Repolymer als auch durch den Reaktivverdünner bestimmt. Für optimale Beschichtungseigenschaften ist zudem eine Abstimmung der ethylenisch ungesättigten Polymere bzw. Repolymere auf die Reaktivverdünner erforderlich.
- [0004] Aus der DE-A-27 260 41 sind strahlungshärtbare Zusammensetzungen bekannt, die wenigstens ein Polymerethan, das an den Enden mit Acrylat- bzw. Methacrylatgruppen modifiziert ist, und ein niedermolekulares polyfunktionelles Acrylat mit Ethergruppen und Hydroxyalkylacrylate enthalten. Derartige strahlungshärtbare Zusammensetzungen führen zu Beschichtungen mit erhöhter Flexibilität.
- [0005] Die EP-A-508 409 offenbart strahlungshärtbare Zusammensetzungen, die wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Polyesterethan und wenigstens eine nicht-aromatische, niedermolekulare Substanz mit wenigstens einer, vorzugsweise wenigstens zwei (Meth)acryloylgruppen als Vernetzer (= Reaktivverdünner) enthalten. Derartige strahlungshärtbare Zusammensetzungen führen zu Beschichtungen mit verbesserter Witterungsstabilität.
- [0006] Grundsätzlich stellt sich bei den strahlungshärtbaren Zusammensetzungen des Standes der Technik das Problem, dass durch Auswahl und Abstimmung der Komponenten (Polymer und Reaktivverdünner) einzelne Anwendungseigenschaften wie Beschichtungshärte, Flexibilität und Witterungsbeständigkeit verbessert werden können, dies jedoch immer zu Lasten anderer Anwendungseigenschaften geht. Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, strahlungshärtbare Zusammensetzungen bereitzustellen, die zu Beschichtungen mit ausgewogenen Eigenschaftenprofilen mit großer Härte, hoher Flexibilität und hoher Witterungsbeständigkeit führen und die gleichzeitig eine geringe Verarbeitungsviskosität und eine hohe Aushärtungsgeschwindigkeit aufweisen.
- [0007] Diese Aufgabe konnte überraschenderweise gelöst werden durch eine strahlungshärtbare Zusammensetzung, die wenigstens ein aliphatisches, Urethangruppen enthaltendes Repolymer und wenigstens einen monofunktionellen Ester einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit einem monofunktionellen Alkanol, das wenigstens einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen Carbocycclus oder einen entsprechenden Heterocycclus mit einem oder zwei Sauerstoffatomen im Ring als Strukturelement aufweist, enthält.
- [0008] Die vorliegende Erfindung betrifft somit strahlungshärtbare Zubereitungen, die

i) wenigstens ein aliphatisches, Urethangruppen enthaltendes Repolymer, das im Mittel wenigstens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweist (= Komponente A),

ii) wenigstens einen monofunktionellen Ester einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit einem monofunktionellen Alkanol, das wenigstens einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen Carbocycclus oder einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen Heterocycclus mit einem oder zwei Sauerstoffatomen im Ring als Strukturelement aufweist (= Komponente B) und

iii) gegebenenfalls di- oder polyfunktionellen Ester einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit einem aliphatischen Di- oder Polyol (= Komponente C), enthalten.

[0009] Erfindungsgemäß ist das aliphatische, Urethangruppen enthaltende Prepolymer frei von aromatischen Strukturfragmenten wie Phenylen oder Naphthylen oder substituierten Derivaten davon. Komponente B enthält keine Stickstoffatome.

[0010] In der Regel enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 80 Gew.-% und insbesondere 40 bis 70 Gew.-% der Komponente A, 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.-% und insbesondere 30 bis 50 Gew.-% der Komponente B, 0 bis 40 Gew.-% und bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% der Komponente C und 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A, B und C, übliche Hilfsmittel, mit der Maßgabe, dass die Gewichtsmengen der Komponenten A, B und C sich zu 100 Gew.-% addieren. In der Regel liegt das Gewicht der Komponenten B und C im Bereich von 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% und insbesondere 30 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht A + B + C.

[0011] Je nach gewünschtem Eigenschaftsprofil enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Komponente B und Komponente C oder ausschließlich Komponente B. Wird eine hohe Beschichtungshärte gewünscht, enthält die erfindungsgemäße Zubereitung vorzugsweise Komponente B und Komponente C. Wird hingegen mehr Wert auf eine hohe Flexibilität gelegt, kann auf Komponente C verzichtet werden. Zudem wird mit zunehmendem Gehalt an Komponente C die Viskosität der erfindungsgemäßen Zubereitungen verbessert. Im ersten Fall liegt das Verhältnis von Komponente B zu Komponente C vorzugsweise im Bereich von 20:1 bis 1:1 und insbesondere im Bereich von 10:1 bis 1,5:1.

[0012] In der Regel ist die Komponente A im wesentlichen aus einem oder mehreren aliphatischen Strukturfragmenten, Urethangruppen und wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Strukturfragmenten aufgebaut. Aliphatische Strukturfragmente umfassen sowohl Alkylengruppen, vorzugsweise mit 4 bis 10 C-Atomen, als auch Cycloalkylengruppen mit vorzugsweise 6 bis 20 C-Atomen. Sowohl die Alkylens als auch die Cycloalkylengruppen können mit C₁-C₄-Alkyl, insbesondere mit Methyl, ein- oder mehrfach substituiert sein sowie ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome enthalten. Die aliphatischen Strukturfragmente sind gegebenenfalls über quartäre oder tertiäre Kohlenstoffatome, über Harnstoffgruppen, Biureth-, Urethidion-, Allophanat-, Cyanurat-, Urethan-, Ester- oder Amidgruppen oder über Ether-, sauerstoff- oder Aminstickstoff miteinander verbunden. Vorzugsweise ist die Komponente A frei von Urethidion oder Allophanatgruppen sowie von Aminstickstoff. Ferner weist die Komponente A erfindungsgemäß wenigstens zwei ethylenisch ungesättigte Strukturfragmente auf. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Vinyl- oder Allylgruppen, die auch mit C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl substituiert sein können, und die sich insbesondere von α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Amid- und Methacrylamido und insbesondere Acryloyl- und Methacryloylgruppen ableiten. Besonders bevorzugte ethylenisch ungesättigte Strukturfragmente sind Acryloyl- und Methacryloylgruppen wie Acrylamido und Methacrylamido und insbesondere Acryloyl- und Methacryloyl. Besonders bevorzugt weist die Komponente A wenigstens drei ethylenisch ungesättigte Strukturfragmente pro Molekül auf.

[0013] Ganz besonders bevorzugt sind Komponenten A, in denen die aliphatischen Strukturfragmente über Cyanurat-, Biureth- und/oder Urethangruppen miteinander verknüpft sind und die als ethylenisch ungesättigte Strukturfragmente Acryloylgruppen aufweisen.

[0014] Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n der Urethangruppen enthaltenden Prepolymere der Komponente A ist vorzugsweise ≤ 2000 und liegt insbesondere im Bereich von 400 bis 1500. Die Doppelbindungsichte in derartigen Prepolymeren liegt vorzugsweise oberhalb 1,5 mol/kg Prepolymer und insbesondere im Bereich von 2 bis 6 mol/kg Prepolymer.

[0015] Derartige ethylenisch ungesättigte, Urethangruppen enthaltende Prepolymere sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt. Bevorzugte, Harnstoffgruppen-freie aliphatische Urethane sind beispielsweise dadurch erhältlich, dass man

i) wenigstens eine aliphatische Verbindung oder ein aliphatisches Prepolymer mit wenigstens zwei und vorzugsweise drei oder 4 Isocyanatgruppen (Komponente a1) mit

ii) wenigstens einer Verbindung, die wenigstens eine reaktive OH-Gruppe und wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweist (Komponente a2) und gegebenenfalls

iii) einer oder mehreren aliphatischen Verbindungen mit wenigstens einer reaktiven OH-Gruppe (Komponente a3) umsetzt.

[0016] Hierbei ist das Verhältnis der OH-Gruppen aus der Komponente a2 und a3 zu den NCO-Gruppen aus der Komponente a1 $\text{OH/NCO} \geq 1$, so daß das erhaltene Prepolymer keine NCO-Gruppen enthält. Die Komponente a2 wird vorzugsweise in einer Menge eingesetzt, dass die darin enthaltenen OH-Gruppen (OH_{a2}) mit den NCO-Gruppen aus Komponente a1 in einem Verhältnis OH_2/NCO im Bereich von 0,4 bis 0,95 und bevorzugt von 0,6 bis 0,9 stehen.

[0017] Als Komponente a1 kommen aliphatische Diisocyanate, oligomere Addukte aliphatischer Diisocyanate an polyfunktionelle Alkohole mit vorzugsweise 2 bis 20 C-Atomen, sowie die Urethidione, Isocyanurate, Biurethe und Allo-

Bevorzugt wird die Umsetzung lösungsmittelfrei durchgeführt. Als Komponente B können grundsätzlich alle monofunktionellen Ester α,β -ethylenisch ungesättigter Carbon-säuren mit einem monofunktionellen Alkanol, das wenigstens einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus mit

[0022] Zur Stabilisierung der radikalisch polymerisierbaren Verbindungen (Komponente a2) werden vorzugsweise 0,001 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,005 bis 1,0 Gew.-% Polymerisationsinhibitoren der Reaktion zugesetzt. Dabei handelt es sich um die üblichen, zur Behinderung der radikalischen Polymerisation geeigneten Verbindungen, z. B. um Hydrochinone oder Hydrochinonmonoalkylether, 2,6-Di-tert.-butylphenole, wie 2,6-Di-tert.-butylphenol, Nitrosamine, Phenothiazine oder Phosphorsäureester. Die Umsetzung kann sowohl Lösungsmittel als auch unter Zusatz von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Als Lösungsmittel kommen inerte Lösungsmittel, z. B. Aceton, Methyläthylketon, Tetrahydrofuran, Dichlormethan, Toluol, C₁-C₄-Alkylester der Essigsäure wie Ethylacetat oder Butylacetat in Frage.

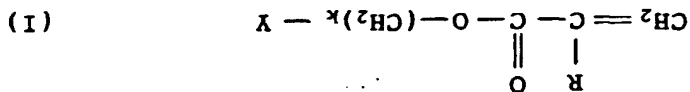
[0021] Zur Beschreibung der Umsetzungen können Katalysatoren, wie sie z. B. in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. XIV/2, Thieme-Verlag, Stuttgart 1963, S. 60f. sowie Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Aufl., Bd 19 (1981), S. 306 beschrieben sind, eingesetzt werden. Bevorzugt sind zinnhaltige Katalysatoren wie Dibutylzinn(II)octoat oder Dibutylzinn(II)diäthyläthoxyd. Im Allgemeinen werden solche Katalysatoren in einer Menge von 0,001 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,005 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktanten, eingesetzt.

Methylether des Ethylenglykols, des Diethylenglykols oder des Triethylenglykols. [0020] Die Herstellung der Komponente A erfolgt in bekannter Weise dadurch, dass man die Komponente a¹ mit den Komponenten a² und gegebenenfalls a³ bei Temperaturen vorzugsweise im Bereich von 0 bis 100 °C und insbesondere im Bereich von 20 bis 70 °C zur Reaktion bringt. Vorzugsweise werden zuerst Komponente a¹ und a² zur Reaktion

[10019] Geeignete aliphatische Verbindungen mit wenigstens einer reaktiven OH-Gruppe (Komponente a3) sind beispielsweise Alkanole mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, Cycloalkanole mit vorzugsweise 5 bis 10 C-Atomen, sowie Monoalkylether von Polyalkylenglykolen. Beispiele für geeignete Alkanole sind Methanol, Ethanol, n- und isopropanol, n-, 2-, iso- und tert.-Butanol, Amylalkohol, Isoamylalkohol, n-Hexanol, n-Octanol, 2-Ethylhexanol und Decanol. Geeignete Cycloalkanole umfassen z. B. Cyclopentanol und Cyclohexanol, die gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit C₁-C₄-Alkyl z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, Isobutyl oder tert.-Butyl, insbesondere mit Methyl substituiert sind. Beispiele für Monoalkylether von Polyalkylenglykolen sind die Mono-C₁-C₄-alkylether und insbesondere die

Biureth des Hexamethylendiisocyanats und ganz besonders bevorzugt dessen Isocyanurat eingesetzt. [0018] Als Komponente a2 kommen beispielsweise die Ester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren mit einem der vorgenannten aliphatischen Polycyle sowie die Vinyl-, Allyl- und Methallylreihe der vorgenannten Polycyle in Frage, sofern sie noch eine gegenüber isocyanat reaktive OH-Gruppe enthalten. Ferner können auch die Amide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren mit Aminalkoholen eingesetzt werden. Als Komponente a2 werden die Ester der Acrylsäure und der Methacrylsäure wie 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, 1,4-Butandiol-mono(meth)acrylat, Neopentylglykol(mono(meth)acrylat, Trimethylolpropanmono(meth)acrylat, Trimethylolpropanmono(meth)acrylat, Pentaerythritoltri- und -tri(meth)acrylat bevorzugt. Besonders bevorzugt ist die Komponente a2 aus-

phanate aliphatischer Diisocyanate in Frage. Beispiele für geeignete aliphatische Diisocyanate sind Tetramethylendianhydrid, Hexamethylen-diisocyanat, Octamethylen-diisocyanat, Decamethylen-diisocyanat, Tetradeca-methylen-diisocyanat, endlisocyanat, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Diisocyanato-cyclohexan, 4,4'-Di(isocyanato-cyclohexyl)methan, 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (= Isophorondiiisocyanat) und 2,4- oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan. Geeignete polyfunktionelle Alkohole umfassen aliphatische Di- oder Polyole mit vorzugsweise 2 bis 20 C-Atomen wie Ethylenglykol, Triethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Dipropylenglykol, Trimpropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 2-Methyl-1,5-pentandiol, 2-Ethyl-1,4-propylenglykol, Dimethylolcyclohexan, Glycerin, Trimethylolmethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit, Dinitr-butandiol, Dimethylolpropan, Erythrit und Sorbit. Die Komponente A ist vorzugsweise ausgewählt unter den Trimesterungsprodukten der vorgenannten aliphatischen Diisocyanate, d. h. den Blureihen und den Isocyanuraten, und den Addukten der vorgenannten aliphatischen Diisocyanate an einen der vorgenannten polyfunktionellen aliphatischen Alkohole mit wenigstens drei reaktiven OH-Gruppen. Besonders bevorzugt wird als Komponente A das Isocyanurat und/oder das



worin

R ausgewählt ist unter H und CH₃ und insbesondere für H steht,

k eine Zahl von 0 bis 4 und insbesondere 0 oder 1 ist, und

Y für einen 5- oder 6-gliedrigen, gesättigten Carbocyclus oder einen 5- oder 6-gliedrigen, gesättigten Heterocyclus mit einem oder zwei Sauerstoffatomen steht, wobei der Heterocyclus gegebenenfalls mit C₁-C₄-Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, 2-Butyl, Isobutyl oder tert.-Butyl, substituiert ist.

[0024] Vorzugsweise leitet sich der 5- oder 6-gliedrige, gesättigte Heterocyclus von Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, 1,3-Dioxolan, 1,3- oder 1,4-Dioxan ab.

[0025] Besonders bevorzugt ist die Komponente B ausgewählt unter: Trimethylolpropanmonomaleacrylat, Glycerinmonomaleacrylat, Cyclohexylmethacrylat, 4-Tetrahydropyranylmethacrylat und Tetrahydrofurfurylacrylat. Ganz besonders bevorzugt wird als Komponente B Trimethylolpropanmonomaleacrylat eingesetzt.

[0026] Darüber hinaus können die strahlungshärtbaren Zubereitungen in den oben angegebenen Mengen einen di-

oder polyfunktionellen Ester einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit einem aliphatischen Di- oder Polyol enthalten. Geeignet sind beispielsweise die Veresterungsprodukte der oben im Zusammenhang mit Komponente a) aufgeführten Di- oder Polyole. Bevorzugt werden die Ester der Acrylsäure und der Methacrylsäure, insbesondere die Diester von Diolen. Vorzugsweise enthalten die Diole bzw. die Polyole außer den OH-Funktionen keine weiteren Heteroatome. Beispiele für geeignete Komponenten B umfassen Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Propylenglykoldi(meth)acrylat, Butylenglykoldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandiol-di(meth)acrylat, Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylen-

glykoldi(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Tripropylenglykoldi(meth)acrylat, 1,4-Cyclohexandiol-di(meth)acrylat und 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexandiol-di(meth)acrylat. Besonders bevorzugte Komponenten B sind methylolepropantri(meth)acrylat und Pentaerythrittetra(meth)acrylat. Ferner Trimethylolololanttri(meth)acrylat, Tri-

Butandiolacrylat, Hexandiolacrylat, 1,4-Cyclohexandiolacrylat und 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexandiolacrylat.

[0027] Ferner können die erfindungsgemäßen, strahlungshärtbaren Zubereitungen je nach Verwendungszweck bis zu 20 Gew.-% übliche Hilfsmittel wie Verdicker, Verlaufs- und Entschäumer, UV-Stabilisatoren, Gleitmittel und Füllstoffe enthalten. Geeignete Hilfsmittel sind dem Fachmann hinreichend aus der Lack-Beschichtungs-Technologie bekannt. Geeignete Füllstoffe umfassen Silikate, z. B. durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid erhältliche Silikate wie Aerosil® der Fa. Degussa, Kieselerde, Talkum, Aluminiumsilikate, Magnesiumsilikate, Calciumcarbonate etc. Geeignete Stabilisatoren umfassen typische UV-Absorber wie Oxanilide, Triazine und Benzotriazole (letztere erhältlich als Tinuvin®-Marken der Ciba-Spezialitätenchemie) und Benzophenone. Diese können alleine oder zusammen mit geeigneten Radikalfängern, beispielsweise sterisch gehinderten Aminen, wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, 2,6-Di-tert-butylpiperidin oder deren Derivate, z. B. Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacinat eingesetzt werden. Stabilisatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 5,0 Gew.-% und vorzugsweise 0,5 bis 3,5 Gew.-%, bezogen auf die in der Zubereitungen enthaltenen Komponenten A bis C eingesetzt.

[0028] Sofern die Aushärtung mittels UV-Strahlung erfolgt, enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen wenigstens einen Photoinitiator, der die Polymerisation ethylenisch ungesättigter Doppelbindungen initiieren kann. Hierzu zählen Benzophenon und Benzophenonderivate, wie 4-Phenylbenzophenon und 4-Chlorobenzophenon, Michlers Keton, Acetophenonderivate, wie: 1-Benzoylcyclohexan-1-ol, 2-Hydroxy-2,2-dimethylacetophenon und 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, Benzoin und Benzoinether wie methyl-, Ethyl- und Butylbenzoinether, Benzilketale, wie Benzildimethylketale, 2-Methyl-1-[4-(methyliothio)phenyl]-2-morpholinopropion-1-on, Anthrachinon und seine Derivate wie β -Methylanthrachinon und tert.-Butylanthrachinon, Acylphosphinoxide, wie 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, Ethyl-2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinat und Bisacylphosphinoxide. Die vorgenannten Photoinitiatoren werden, sofern erforderlich, in Mengen von 0,05 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die polymerisierbaren Komponenten A, B und C der erfindungsgemäßen Zubereitungen eingesetzt. Sofern die erfindungsgemäße Zubereitung mittels Elektronenstrahlung gehärtet wird, kann auf Photoinitiatoren verzichtet werden. Bei Anwendung der Elektronenstrahlung können die erfindungsgemäßen Zubereitungen

auch farbige Pigmente enthalten.

[0029] Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen keine Pigmente oder Füllstoffe. Ferner sind die erfindungsgemäßen Zubereitungen vorzugsweise frei von nicht-polymersierbaren inerten Lösungsmitteln.

[0030] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen erfolgt durch Abmischen der Komponenten in bekannter Weise. Das Abmischen kann bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur bis 100 °C, beispielsweise mittels üblicher Mischvorrichtungen wie Rührkesseln oder statischen Mischern erfolgen.

[0031] Die erfindungsgemäßen Zubereitungen erweisen sich besonders geeignet zum Beschichten von Substraten wie Holz, Papier, Kunststoffoberflächen, mineralischen Baustoffen wie Zement-Formsteine und Faserzementplatten, und insbesondere für Metalle oder beschichtete Metalle.

[0032] Demnach betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zum Beschichten von Substraten, insbesondere von Metallen oder beschichteten Metallen, sowie die durch dieses Verfahren erhältlichen beschichteten Substrate. Die Beschichtung der Substrate erfolgt in der Regel dadurch, dass man wenigstens eine erfindungsgemäße, strahlungshärtbare Zubereitung auf das zu beschichtende Substrat in der gewünschten Stärke aufträgt, gegebenenfalls vorhandenes Lösungsmittel entfernt und anschließend durch Einwirkung energiereicher Strahlung wie UV-Strahlung oder Elektronenstrahlung aushärtet. Dieser Vorgang kann, sofern gewünscht, ein- oder mehrfach wiederholt werden. Das Aufbringen der strahlungshärtbaren Zubereitungen auf das Substrat erfolgt in bekannter Weise, z. B. durch Spritzen, Spachteln, Räkeln, Bürsten, Rollen oder Gießen. Die Beschichtungsstärke liegt in der Regel im Bereich von 3 bis 500 g/m² und vorzugsweise 10 bis 200 g/m² entsprechend Nassfilmdicken von etwa 3 bis 500 µm, vorzugsweise 10 bis 200 µm. Das Aufbringen kann sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise jedoch nicht oberhalb 100 °C erfolgen. Anschließend werden die Beschichtungen durch Einwirkung der energiereichen Strahlung, vorzugsweise UV-Strahlung der Wellenlänge 250 bis 400 nm oder durch Bestrahlung mit energiereichen Elektronen (Elektronenstrahlung; 150 bis 300 keV) gehärtet. Als UV-Quellen dienen beispielsweise Hochdruckquecksilberdampflampen, z. B. CK- oder CK1-Strahler der Fa. IST. Die üblicherweise zur Vernetzung ausreichende Strahlungs-dosis liegt im Bereich von 80 bis 3000 mJ/cm².

[0033] In einem bevorzugten Verfahren erfolgt die Aushärtung kontinuierlich, indem man das mit der erfindungsgemäßen Zubereitung behandelte Substrat mit konstanter Geschwindigkeit an einer Strahlungsquelle vorbeiführt. Hierfür ist es erforderlich, dass die Aushärtungsgeschwindigkeit der erfindungsgemäßen Zubereitung ausreichend hoch ist. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen zeichnen sich durch eine niedrige Viskosität, vorzugsweise ≤ 10 Pas (bestimmt bei 23 °C mittels eines ICI Kegel-Platte Viskosimeters) und eine hohe Reaktivität, mit der ein mit einer strahlungs-härtbaren Zubereitung in einer Nassfilmdicke von 100 µm handeltes Substrat an einer UV-Quelle mit einer Leistung von 120 W/cm in einem Abstand von 10 cm vorbeigegeführt werden kann, so dass noch vollständige Aushärtung stattfindet. Gleichzeitig können hohe Härten, charakterisiert durch eine Pendeldämpfung (analog DIN 53157, s.u.) ≥ 80 sec. und hohe Flexibilität, charakterisiert durch Erichsen-Tiefungen ≥ 5 mm (s.u.) realisiert werden, ohne dass Abstände in der Viskosität und der Reaktivität zu verzeichnen sind. Zudem zeichnen sich die aus den erfindungsgemäßen Zubereitungen erhältlichen Beschichtungen durch eine erhöhte Witterungsbeständigkeit aus, wie sie beispielsweise durch Sun-Test-Versuche bestimmt werden kann.

[0034] Die erfindungsgemäßen Zubereitungen zeichnen sich durch eine niedrige Viskosität, vorzugsweise ≤ 10 Pas (bestimmt bei 23 °C mittels eines ICI Kegel-Platte Viskosimeters) und eine hohe Reaktivität, mit der ein mit einer strahlungs-härtbaren Zubereitung in einer Nassfilmdicke von 100 µm handeltes Substrat an einer UV-Quelle mit einer Leistung von 120 W/cm in einem Abstand von 10 cm vorbeigegeführt werden kann, so dass noch vollständige Aushärtung stattfindet. Gleichzeitig können hohe Härten, charakterisiert durch eine Pendeldämpfung (analog DIN 53157, s.u.) ≥ 80 sec. und hohe Flexibilität, charakterisiert durch Erichsen-Tiefungen ≥ 5 mm (s.u.) realisiert werden, ohne dass Abstände in der Viskosität und der Reaktivität zu verzeichnen sind. Zudem zeichnen sich die aus den erfindungsgemäßen Zubereitungen erhältlichen Beschichtungen durch eine erhöhte Witterungsbeständigkeit aus, wie sie beispielsweise durch Sun-Test-Versuche bestimmt werden kann.

[0035] Die im folgenden angegebenen Beispiele sollen die vorliegende Erfindung erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken.

Beispiele

Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitung

1. Beispiele 1 bis 10

[0036] In einem Rührkessel wurden 1000 Teile ¹⁾ Cyanurat des Hexamethylendiisocyanats, 1,44 Teile 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol und 0,72 Teile Hydrochinonmonomethylether vorgelegt. Man erwärmte auf 50 °C, gab 0,3 Teile Dibutylzinnlaurat zu und ließ anschließend bei einer Temperatur von 50 bis 60 °C x Teile Hydroxyethylacrylat (HEA, s. Tabelle 1) zutropfen. Anschließend erwärmte man auf 70 °C und behielt diese Temperatur drei Stunden bei. Danach gab man unter Beibehaltung der Temperatur y Teile Methanol (MeOH, s. Tabelle 1) zu und behielt die Temperatur weitere 2 Stunden bei bis der NCO-Wert auf 0,05 % abgefallen war. Anschließend ließ man abkühlen und füllte das farblose Produkt bei 60 °C ab.

1) Alle Mengenangaben (Teile) sind hier und im folgenden als Gewichtsteile zu verstehen.

[0037] Anschließend wurden die so erhaltenen Urthanaacrylate in den in Tabelle 1 angegebenen Mengen mit Trimethylolpropanmonomethacrylat (TMPMFA), gegebenenfalls 1,6-Hexandiolacrylat und 4 Gew.-% Photoinitiator (2-

Beispiel	Komponente B	Viskosität [Pas]	Reaktivität [m/min]
11	Glycerinmonomonomeracrylat	4,6	15
12	Tetrahydrofurfuracrylat	1,8	15
13	Tetrahydrofuran-4-ylacrylat	3,6	15
14	Cyclohexylmethacrylat	2,8	15
15	Tetrahydrofuran-2-methylacrylat	3,6	15
V1	Tripropylenglykolmonomethylacrylat	3,6	20
V2	Dipropylenglykolmonomethylacrylat	2,4	30

Beispiele 11 bis 15, Vergleichsbeispiele V1, V2

Tabelle 2

[0038] Analog den Beispielen 1 bis 10 wurde ein Urethanacrylat aus 1000 Gewichtsteilen Isocyanurat des Hexamethylendiisocyanats, 453 Teilen Hydroxyethylacrylat und 50,8 Teilen Methanol hergestellt. 70 Teile des so hergestellten Urethanacrylats wurden dann mit jeweils 30 Teilen des in Tabelle 2 angegebenen Monoacrylats (Komponente B) und 4 Teilen Photoinitiator Darocure® 1173 abgemischt.

[0039] Die Viskosität und die Reaktivität der so erhaltenen Zubereitungen sind in Tabelle 2 angegeben.

Beispiele 11 bis 14, Vergleichsbeispiele V1 und V2

Bsp.	x HEA ¹	y MeOH ¹	[Gew.-%] ²	[Gew.-%] ²	[Gew.-%] ²	[Gew.-%] ²	[Pas]	m/min
1	362	76,3	70	0	30	9,9	20	20
2	453	50,8	62,5	0	37,5	6,0	20	20
3	453	50,8	60	5	35	2,6	20	20
4	453	50,8	60	6	34	2,5	20	20
5	453	50,8	60	0	40	3,1	20	20
6	513	33,9	61,4	0	38,6	3,8	20	20
7	513	33,9	60	5	35	4,0	20	20
8	513	33,9	60	6	34	4,0	25	25
9	513	33,9	60	0	40	6,0	25	25
10	453	50,8	40	20	40	0,33	20	20

1) Gew.-Teile Hydroxyethylacrylat (HEA) bzw. Methanol bei 1000 Gewichtsteilen Cyanurat des Hexamethylendiisocyanats

2) Gew.-% der Komponenten A bis C in der strahlungsstabilisierten Zubereitung

3) bestimmt bei 23 °C mittels eines ICI Kegel-Platte Viskosimeters

4) bestimmt an Beschichtungen mit einer Nassfilmdicke von 100 µm auf Glas in der oben beschriebenen Weise

Tabelle 1

Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on = Darocure® 1173 der Fa. Ciba-Spezialitätenchemie), bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis C abgemischt. In Tabelle 1 sind die für die Zubereitungen der Beispiele 1 bis 10 gefundenen Viskositätswerte und die Reaktivitäten angegeben.

[0042] Als Testsysteme dienten Zubereitungen aus 70 Gewichtsteilen des Urethanaacryls aus Beispiel 2, 30 Teilen Reaktivverdünnern gemäß Tabelle 4 und Photoinitiator Darocure® 1173 (Beispiel 16, Vergleichsbeispiele V3 und V4). Die Zubereitungen wurden anschließend mit einer Nassfilmdicke von 100 µm mittels eines Spiralkessels auf eine Glasplatte aufgebracht, in der für die Pendelhärtung beschriebenen Weise durch UV-Strahlung gehärtet und anschließend in einer Bestrahlungsapparatur Heraus-Sun-Test CPS+ mit einer Leistung von 750 W/m² bei einer Temperatur von 37 °C bestrahlt. Nach verschiedenen Zeiten wurde die Vergilbung als b-Werte des L*a*b-Systems (ermittelt mit

III. Bestimmung der Witterungsstabilität der erfindungsgemäßen Beschichtungen

Beispiel	Pendeldämpfung [sec]	Erichsen-Tiefung [mm]
1	80	7,0
2	98	6,5
3	86	6,8
4	89	6,6
5	88	6,9
6	85	5,7
7	102	5,3
8	122	5,7
9	130	5,5
10	105	5,5
11	120	6,3
12	90	6,6
13	130	5,8
14	110	6,0
15	80	6,3
V1	21	7,0
V2	25	7,0

Tabelle 3

[0041] Die Bestimmung der Flexibilität der Beschichtung erfolgte durch Ermittlung der Erichsen-Tiefung analog DIN 53156. Hierzu wurde mittels eines Spiralkessels die jeweilige Zubereitung in einer Nassfilmdicke von 50 µm auf BON-DEF-Blech 132 aufgebracht. Zur Aushärtung wurde in der oben beschriebenen Weise mit einem Quecksilberdampf-Hochdruckstrahler (120 W/cm) bestrahlt. Anschließend wurde die Erichsen-Tiefung durch Eindringen einer Metallkugel in die nicht beschichtete Seite des Blechs (DIN 53156) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

2. Flexibilität

[0040] Die Charakterisierung der Beschichtungshärte erfolgte durch Bestimmung der Pendeldämpfung analog DIN 53157. Hierzu wurden die strahlungshärtbaren Zusammensetzungen der Beispiele und der Vergleichsbeispiele mit einer Nassfilmdicke von 100 µm auf Glas aufgebracht. Die so erhaltene Probe wurde zur Aushärtung mit einer Bandgeschwindigkeit von 10 m/min in einem Quecksilberdampf-Hochdruckstrahler (120 W/cm) zweimal vorbeigeführt. Anschließend wurde die Pendeldämpfung mit einem Pendelgerät nach DIN 53157 (König) bestimmt. Die Angabe erfolgt in Sekunden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

1. Beschichtungshärte

II. Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Beschichtungen aus den Beispielen 1 bis 14 sowie den Vergleichsbeispielen V1 und V2

einem Minolta Remissions-Farbmetrik-Messgerät) sowie der Glanzgrad nach DIN 67530 unter 60° Messgeometrie aufgenommen. Die b-Werte sind in Tabelle 4 für verschiedene Zeitpunkte zusammengefaßt. Die Glanzwerte aller Formulierungen lagen im Bereich von 170 bis 178 und blieben während der 1000-stündigen Belastungszeit auf annähernd gleichem Niveau.

Tabelle 4

Beispiel	Reaktivverdünner	b-Werte			
		0 h	160 h	700 h	1000 h
V3	HDDA ¹⁾	0,45	0,7	0,7	0,82
16	TMPMFA ²⁾	0,29	0,47	0,5	0,55
V4	LR8945 ³⁾	0,3	1,79	3,0	3,6

1) 1,6-Hexandiol-diäcrylat

2) Trimethylolpropanmonoformalacrylat

3) Laromer® LR8945 der BASF, mit Bisphenol-A-Einheiten modifiziertes Polyetheracrylat

[0043] Die Zunahme der b-Werte entspricht einer zunehmenden Vergilbung. Die Zunahme der Vergilbung ist am wenigsten ausgeprägt für die erfindungsgemäße Zubereitung des Beispiels 16. [0044] Ferner wurde die thermische Belastbarkeit der Zubereitungen aus Beispiel 16 sowie den Vergleichsbeispielen V3 und V4 durch Bestimmung des b-Werts nach Temperatur bei 100 °C für 24 Stunden ermittelt. Parallel hierzu wurde eine Zubereitung untersucht, bei der das HDDA aus Beispiel V3 gegen N-Vinylcaprolactam ausgetauscht worden war (Vergleichsbeispiel V5). Für Beispiel 15 sowie die Vergleichsbeispiele V3 und V4 wurde keine nennenswerte Zunahme des b-Werts beobachtet. Hingegen nimmt der b-Wert für die Probe aus V5 dramatisch zu, was einer deutlichen Vergilbung bei thermischer Belastung entspricht.

Patentansprüche

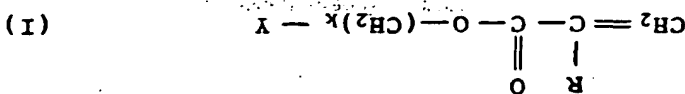
1. Strahlungshärtbare Zubereitung, enthaltend

i) wenigstens ein aliphatisches, Urethangruppen enthaltendes Repolymer, das im Mittel wenigstens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweist (= Komponente A),

ii) wenigstens einen monofunktionellen Ester einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit einem monofunktionellen Alkanol, das wenigstens einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen Carbocycclus oder einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen Heterocycclus mit einem oder zwei Sauerstoffatomen im Ring als Strukturelement aufweist (= Komponente B) und

iii) gegebenenfalls einen di- oder polyfunktionellen Ester einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit einem aliphatischen Di- oder Polyol (= Komponente C).

2. Strahlungshärtbare Zubereitung nach Anspruch 1, worin die Komponente B eine Verbindung der allgemeinen Formel I



R ausgewählt ist unter H und CH₃.

k eine Zahl von 0 bis 4 ist, und

Y für einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten Carbocycclus oder einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten Heterocycclus mit einem oder zwei Sauerstoffatomen steht, wobei der Heterocycclus gegebenenfalls mit C₁-C₄-Alkyl substituiert ist.

3. Strahlungshärtbare Zubereitung nach Anspruch 1 oder 2, worin die Komponente C ausgewählt ist unter den Diacrylaten und Dimethacrylaten aliphatischer Diole, insbesondere 1,6-Hexandiol-diacylat und/oder 1,4-Butandiol-diacylat.

4. Strahlungshärtbare Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen des aliphatischen, Urethangruppen enthaltenden Prepolymers in Form von Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen vorliegen.

5. Strahlungshärtbare Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das aliphatische, Urethan- gruppen enthaltende Prepolymer erhältlich ist durch Umsetzung von

i) wenigstens einer aliphatischen Verbindung oder einem aliphatischen Prepolymer mit wenigstens zwei Iso- cyanatgruppen (Komponente a1),
 ii) wenigstens einer Verbindung, die wenigstens eine reaktive OH-Gruppe und wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweist (Komponente a2) und gegebenenfalls
 iii) einer oder mehreren aliphatischen Verbindungen mit wenigstens einer reaktiven OH-Gruppe (Komponente a3).

6. Strahlungshärtbare Zubereitung nach Anspruch 5, wobei die Komponente a1 ausgewählt ist unter den Burethen und den Isocyanuraten aliphatischer Diisocyanate sowie den Addukten aliphatischer Diisocyanate an polyfunktio- nelle, aliphatische Alkohole mit wenigstens 3 reaktiven OH-Gruppen.

7. Strahlungshärtbare Zubereitung nach Anspruch 5 oder 6, wobei die Komponente a2 ausgewählt ist unter den Estern der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure mit wenigstens einem aliphatischen Di- oder Polyol, wobei der Rest noch wenigstens eine freie OH-Gruppe aufweist.

8. Strahlungshärtbare Zubereitung nach einem der Ansprüche 5 bis 7, wobei die Komponente a3 ein monofunktionel- les Alkanol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist.

9. Verwendung der strahlungshärtbaren Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche zum Beschichten von Substraten, insbesondere von Metallen oder beschichteten Metallen.

10. Verfahren zum Beschichten von Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass man eine strahlungshärtbare Zubei- tung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 auf das zu beschichtende Substrat aufbringt, gegebenenfalls vorhandenes Lösungsmittel entfernt und anschließend durch Bestrahlung mit UV- oder Elektronenstrahlung aushärtet.

11. Beschichtetes Substrat, erhältlich durch ein Verfahren nach Anspruch 10.

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE



[illegible]